

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭59—29036

⑮ Int. Cl. ³ B 01 J 23/64 A 24 D 3/16 B 01 D 53/36	識別記号 1 0 4 1 0 3	庁内整理番号 7624—4G 6543—4B Z 7404—4D	⑯ 公開 昭和59年(1984)2月16日 発明の数 1 審査請求 有
------------------------------------------------------------------------	------------------------	-------------------------------------------	-------------------------------------------

(全 4 頁)

⑯ 一酸化炭素除去触媒の製造法

⑯ 特 願 昭57—136819	⑯ 発明者 市瀬宏
⑯ 出 願 昭57(1982)8月7日	横浜市緑区梅が丘6番地2日本 専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 松下肇 横浜市緑区梅が丘6番地2日本 専売公社中央研究所内	⑯ 発明者 岩下あゆみ 横浜市緑区梅が丘6番地2日本 専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 石黒繁夫 横浜市緑区梅が丘6番地2日本 専売公社中央研究所内	⑯ 発明者 岩下あゆみ 横浜市緑区梅が丘6番地2日本 専売公社中央研究所内
⑯ 発明者 似鳥泰平	⑯ 出願人 日本専売公社 ⑯ 指定代理人 日本専売公社研究開発部長

明細書

1. 発明の名称

一酸化炭素除去触媒の製造法

2. 特許請求の範囲

パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガンとの混合物よりなる一酸化炭素酸化触媒の製造法において、活性二酸化マンガンを、パラジウムあるいはパラジウム化合物の存在下でマンガン塩より生成せしめることを特徴とする一酸化炭素酸化触媒の製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、パラジウムあるいはパラジウム化合物と、活性二酸化マンガンとの混合物よりなる一酸化炭素酸化触媒の製造法の改良に関するものである。

従来、人間の健康管理の観点から、吸気器具の排ガスや、喫煙に伴なって発生する一酸化炭素(以下COと略記する)を除去もしくは低減する目的で種々のCO酸化触媒が提案されているが、ガス中に共存する微量の水分によって失

活し易い、高温域でしか活性を示さない、COの酸化活性が十分でない、酸化活性の持続性に乏しい、あるいは高価であるなどの欠点を持つものが多く、実用上満足すべきCO酸化触媒は得難い現状である。

本発明者等は、上記のような欠点の少ないCO酸化触媒を提供すべく、鋭意研究を重ねた結果、パラジウムあるいはパラジウム化合物と活性二酸化マンガンとの混合物が、上述の欠点が少なく十分満足すべきCO酸化触媒であることを見出し、特開昭57-65331号明細書にその内容を開示したところである。

しかして、上記明細書に開示したCO酸化触媒の製造法は、あらかじめ製造した活性二酸化マンガン粉末をパラジウムあるいはパラジウム化合物粉末と単に混合するか、活性二酸化マンガンをパラジウム塩類水溶液に浸漬した後、溶液を除去し、活性二酸化マンガン表面にパラジウム塩類を担持させるなどの方法がとられていたが、本発明者等は、パラジウムと活性二酸化

特開昭59- 29036 (2)

42 516 (1948) などが知られているが、本発明において使用する MnO_x の調製法としては、上記のアルカリ性、酸性、中性下いずれの方法を用いてもよい。

パラジウムとしては水溶性のパラジウム塩が最も多いが、不溶性のパラジウム化合物、もしくはパラジウムブラック等を用いることもできる。

パラジウムないしパラジウム化合物は、あらかじめ二価のマンガン塩水溶液に加えておいてもよいし、 $KMnO_4$ あるいは $KMnO_4$ 水溶液と二価のマンガン塩水溶液とを混合する際に同時に加えてよい。

$KMnO_4$ あるいは $KMnO_4$ 水溶液を加えることにより生じた沈殿を十分水洗した後、ろ過、乾燥を経て使用する。このような本発明の方法により得られた触媒中には、添加したパラジウムが完全に残存している。

原料として用いた二価のマンガン塩と $KMnO_4$ の量比により、生成触媒の色調や物性に変化が

認められるが触媒活性に大きな差はない。

得られた粉末状の触媒は、そのまま用いてもよいし、圧縮成型や、CMC 等のバインダーを用いた公知の成形法によりベレット状や粒状にして用いてもよい。

本発明の方法によって得られる触媒の特性は、本発明者等が先に開示した特開昭57-65331号明細書記載のパラジウム / MnO_x 系触媒と比較して、パラジウム含量が 1/10 以下、すなわち 0.5% 以下で、室温での CO 酸化活性や耐水性において顕著な効果を有している点にある。

本発明による CO 酸化触媒の用途としては、防塵マスク用の CO 除去剤、車内や室内など閉鎖空間におけるエアークリーナー用空気清浄剤、フィルターやシガレットホルダーに充填使用するたばこ煙中 CO の低減剤など幅広い。

以下に実施例を用いて本発明の詳細を説明する。なお CO 酸化活性の検定はパルス法により行った。すなわち乾燥触媒を内径 6 mm のガラス管に充填した後、毎分 60 mL の流速でヘリウム

をキャリヤーガスとして用い乍ら CO 含有ガスのパルスを室温で通過させ、パルス中のガスの組成変化をガスクロマトグラフィーで定量した。パルス容積は各 10 mL、パルス中のガス組成は CO 5%， O₂ 5%， 残余分ヘリウムである。本明細書においてガス組成を表わす % は標準状態における容積 % を、その他の % は重量での割合を示す。

実施例 1

10 g の硝酸マンガン ($Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) を 100 mL の水に溶解し、これに 40 mg の塩化パラジウムを溶解した 2 mL の水を加えた。さらに 5 mL の濃硝酸を加えた後、溶液をよく攪拌しながら、5% $KMnO_4$ 水溶液 100 mL をゆっくり滴下した。滴下終了後 30 分間攪拌を続け、次いで生じた沈殿を蒸留水で十分洗浄し、過マンガン酸イオンの桃色がほとんど認められなくなったら、これを減圧ろ過した。得られた固体物を風乾し、さらに 110°C で 24 時間乾燥し、5.6 g の本発明法による黒褐色粉末触媒を得た。

特開昭59-29036(3)

このものの原子吸光法による分析では加えたパラジウム元素が完全に残存しており、その含有率は得られた触媒中 0.43% であった。

この触媒 100mg を用い、パルス法で CO 酸化活性を調べた。このパルス試験の結果、10 パルス以上にわたりパルス中の CO は完全に消失し、CO と等モルの CO₂ の生成が認められた。

一方対照として、5% の MnO_x を 5% 硝酸パラジウム水溶液 10mL に浸漬した後、減圧下で乾燥し 9.1% の硝酸パラジウムを含有する MnO_x 触媒を調製した。このものを 100mg をかりとり、同様にパルス試験に供したところ、第 1 パルス中の CO 低減率は 8.6% であり、パルス回数とともに徐々に活性は低下し、第 5 パルスにおける CO 低減率は 7.6% であった。

実施例 2

10% の硫酸マンガン (MnSO₄ · 4~5H₂O) を 100mL の水に溶解し、これに 40% 水酸化ナトリウム水溶液 10mL と 50mg の硝酸パラジウムを加えた。この溶液をよく攪拌しつつ 5% KMnO₄

から 100mg をかりとりパルス試験を行った。その結果第 1 パルス中の CO の CO₂ への変換率は 22% であり、第 10 パルスでの CO 変換率 80% がほとんど定常的活性であった。

実施例 4

10% の酢酸マンガン (Mn (CH₃COO)₂ · 4H₂O) に、50mg の塩化パラジウムを溶解した 10mL の 0.1N 塩酸と水 150mL を加えた。混合液を攪拌しながら 5% の KMnO₄ 粉末をゆっくりと加えた。30 分間攪拌を続けた後、生じた沈殿を蒸留水で傾斜法を用いて洗浄し、次いでろ過した。得られた沈殿物を風乾し、さらに 110°C で 24 時間乾燥し、本発明法による黒褐色粉末触媒 5.8g を得た。触媒中のパラジウム含量は 0.50% であった。この触媒 100mg をかりとり、パルス法で CO 酸化活性を調べたところ、10 パルス以上にわたり、CO を完全に CO₂ に変換した。

実施例 5

実施例 2 と同様にして製造した黒褐色粉末触媒 3g に、2% CMC 水溶液 2mL を加えてよく

水溶液 200mL をゆっくり滴下した。以下実施例 1 で述べたと同様の処理を行ない、本発明による黒褐色の乾燥粉末触媒 6.0g を得た。この触媒中のパラジウム含量は 0.37% であった。

この触媒 100mg をかりとり、パルス法で CO 酸化活性を調べたところ、10 パルス以上にわたり、パルス中の CO を完全に CO₂ に変換した。

実施例 3

実施例 1 で得た本発明法による乾燥触媒を 22°C で相対湿度 60% の室内に一週間放置したところ、14% の重量増加が認められた。このうちから 100mg をかりとり、パルス法で CO 酸化活性を測定したところ、第 1 パルスでは CO の 37% が CO₂ に変換された。引き続いて第 2 パルスを通過させたところ、58% の CO が CO₂ に変換された。パルス回数の増加とともに CO 酸化活性が高まり、5 パルス目で完全に CO のピークが消失した。

一方、実施例 1 で用いたと同様の対照品を一週間相対湿度 60% の室内に放置した後、その

より、16 メッシュのふるいを用いてふるい目から押し出し、直徑約 1mm の顆粒状に成型した。これを 110°C で 16 時間乾燥した後、そのうちから 300mg をかりとり内径 6mm のガラス管に充填した。このガラス管の一端に日本専光公社製紙巻たばこ、商品名「マイルドセブン」をセロハンテープで取りつけた。ガラス管の他端を自動喫煙装置に挿入し、標準喫煙条件 (1 バフ / 分、2 秒 / バフ、3.5mL / バフ、すい般長 30mm) で触媒層を通過して得られた煙のうち、ガス相を非分散型赤外分光光度計 (富士電機社製 KK 製) で分析した。

本発明による触媒のかわりに、実施例 1 で対照試料として用いた触媒 300mg を充填したガラス管に「マイルドセブン」を取り付けたものをコントロール 1、また 100mg の活性炭のみを充填したガラス管に「マイルドセブン」を取り付けたものをコントロール 2 として同様にガス相を分析した。

この結果、コントロール 1 の煙中 CO はコント

ロール 2 に比べて 32% 減少していたが、本発明による触媒を取り付けたシガレット煙中のCO濃度はコントロール 2 に比べて 53% 減少していた。

実施例 6

10g の硝酸マンガンに 50mg のパラジウムブラックを加え、よく攪拌しつつ、これに 5g KMnO₄ 水溶液 100mL を約 10 分間で滴下した。滴下終了後 30 分間攪拌を続けた後、生成した沈殿を蒸留水で十分洗浄し、次いでろ過した。次いで 100°C で 24 時間乾燥して本発明法による黒色の粉末触媒 6.0g を得た。この触媒中には 0.81% のパラジウムが含有されていた。この触媒 100mg をはかりとりバルス試験を行った。

一方、特開昭 57-56331 号の実施例 1 と同様の方法、すなわち 30g の硝酸マンガン (MnSO₄ · 4H₂O) を溶かした 350mL の水に、3.5mL の過酸化水素を加え、次いで 21g の粉末状 KMnO₄ を加えて調製した MnO_x 粉末 5g に 50mg のパラジウムブラックをよく混合し、110°C で 24 時間乾燥

特開昭 59-29036 (4)
したものと対照として 100mg はかりとりバルス試験を行った。

この結果、対照の第 1 バルス中 CO の低減率は 32% であったのに対し、本発明法により製造した触媒は、第 1 バルス中の CO を 100% CO₂ に変換した。

以上の実施例から明らかのように、本発明の方法によって製造された CO 酸化触媒は、特開昭 57-56331 号により製造した触媒に比べて、低いパラジウム含有率でしかも常温でガス中の CO を効率よく酸化する能力を持つとともに、保存時の雰囲気中の水分に対しても高い抵抗性を示すなど顕著な効果を有することが実証された。

出願人 日本専売公社